

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08245715  
PUBLICATION DATE : 24-09-96

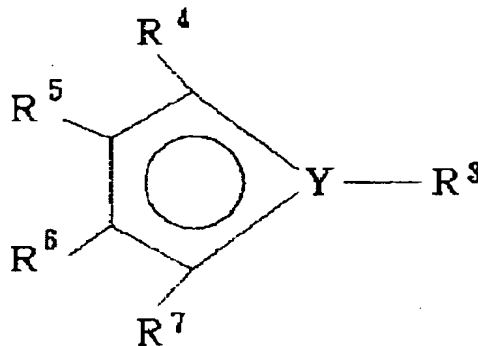
APPLICATION DATE : 09-03-95  
APPLICATION NUMBER : 07050068

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : SUGANO TOSHIHIKO;

INT.CL. : C08F 4/652 C08F 10/00

TITLE : CATALYST COMPONENT FOR  
POLYMERIZATION ALPHA-OLEFIN  
AND ITS USE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject new component comprising a specific transition metal compound having a conjugated heterocyclic five-membered ring ligand, having a high activity, giving a high mol.wt. polymer on the polymerization of the  $\alpha$ -olefin, and excellent in copolymerizability.

CONSTITUTION: This component comprises a compound of the formula:  
 $(R^1)_m(R^2)_nM$  [ $R^1$  is a conjugated heterocyclic ligand of the formula (Y is Si, Ge, etc.;  $R^3$ - $R^7$  are each a 1-20C hydrocarbon;  $R^2$  is H, cyclopentadienyl, etc.; M is a IV-VI group element of the periodic table; (m) is 1-3; (n) is an integer satisfying the relation of an equation;  $(m+n)$  = the atomic valency of M] [e.g. bis(silolyl) zirconium dichloride]. The component is produced e.g. by metallizing silole, germole, etc., and subsequently reacting the product with a IV-VI group transition metal compound. The  $\alpha$ -olefin polymerization catalyst is preferably produced by combining this component with a compound selected from a lower organic aluminum compound, an aluminum oxy compound, a Lewis acid, etc.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245715

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 1 6 5 2	M F G		C 0 8 F 4/652	M F G
10 00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特開平7-50068  
(22)出願日 平成7年(1995)3月9日

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 和田 亨  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内  
(72)発明者 菅野 利彦  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒成分およびその使用

(57)【要約】

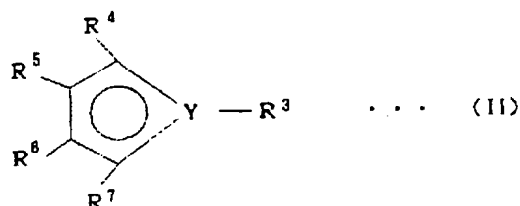
【構成】 下記一般式 (I) で示される化合物からなることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒成分。

【化1】



$R^1$  は、下記式 (II) で表される共役複素環状配位子を示す。

【化2】



【効果】 本発明によれば、高活性を有する新規な $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒成分、 $\alpha$ -オレフィン重合用触媒、ならびに $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法を提供することができる。本発明による新規な重合触媒は、特に高分子量の重合体を生成し、また共重合性に優れるため

に、従来の触媒系では製造が困難であった $\alpha$ -オレフィン重合体を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で示される化合物からなることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒成分\*



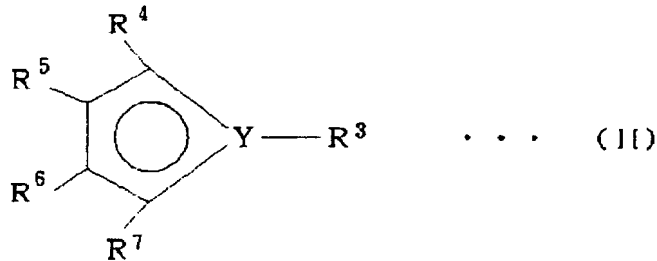
【式 (I) において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $M$ ,  $m$ ,  $n$  はそれぞれ下記の意味をもつ。 $R^1$  は、下記式 (II) で表される※

\*分。

【化1】

※共役複素環状配位子を示す。

【化2】



〔Yは、周期律表14族元素のうち、ケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛を示す。 $R^3 \sim R^7$  は、各々独立に、水素、ケイ素を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を示す。また、置換基 $R^3 \sim R^7$  は、それらの内の二つ以上の任意の置換基が互いに結合して環状となつて、4員環~12員環を一つまたは二つ以上形成していてもよい。〕 $R^2$  は、水素、ハロゲン、炭素数1~20の炭化水素基、窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1~20の一価の基、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基を示す。 $R^*$

★ $R^2$  が複数あるときは、各々同じでも異なつていてもよい。 $M$ は、周期律表4, 5または6族の元素を表す。 $m$ は、1, 2または3を示す。 $n$ は、 $M$ の原子価に対応する整数で、 $M$ の原子価を $z$ とすると、上記 $m$ とは、 $m+n=z$ の関係を満たす。〕

【請求項2】 下記の成分(A)および成分(B)を組み合わせてなることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒。成分(A)；請求項1記載の $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒成分で、一般式 (I) で表される化合物。

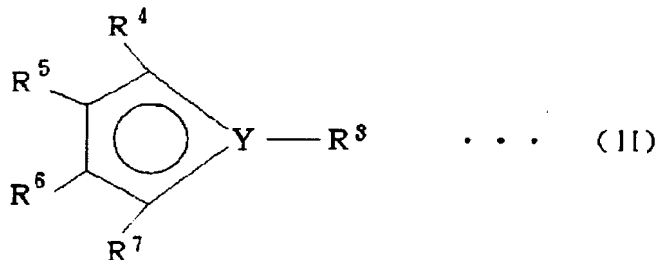
【化3】



【式 (I) において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $M$ ,  $m$ ,  $n$  はそれぞれ下記の意味をもつ。 $R^1$  は、下記式 (II) で表される☆

☆共役複素環状配位子を示す。

【化4】



〔Yは、周期律表14族元素のうち、ケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛を示す。 $R^3 \sim R^7$  は、各々独立に、水素、炭素数1~20の炭化水素基またはケイ素を含む炭素数1~20の炭化水素基を示す。また、置換基 $R^3 \sim R^7$  は、それらの内の二つ以上の任意の置換基が互いに結合して環状となつて、4員環~12員環を一つまたは二つ以上形成していてもよい。〕 $R^2$  は、水素、ハロゲン、炭素数1~20の炭化水素基、窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1~20の一価の基、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基を示す。 $R^2$  が複数あるときは、各々同じでも異なつていてもよい。 $M$ は、周期律表4, 5または6族の元素を表す。 $m$ は、1, 2または3を示す。 $n$ は、

$M$ の原子価に対応する整数で、 $M$ の原子価を $z$ とすると、上記 $m$ とは、 $m+n=z$ の関係を満たす。〕

成分(B)；次の(イ)、(ロ)、(ハ)および(ニ)より選ばれた化合物。

(イ) 低級有機アルミニウム化合物

(ロ) アルミニウムオキシ化合物

(ハ) ルイス酸

(ニ) 成分(A)中の化合物(I)と反応して、それをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

【請求項3】 請求項2記載の成分(A)および成分(B)を組み合わせてなる触媒に $\alpha$ -オレフィンを接触させて重合させることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の共役複素環状配位子を有する4～6族遷移金属化合物からなる $\alpha$ -オレフィン（本発明において、「 $\alpha$ -オレフィン」とは、エチレンを包含する。以下、同様。）の新規重合用触媒成分、この触媒成分からなる $\alpha$ -オレフィン重合用触媒およびこの $\alpha$ -オレフィン重合用触媒を利用した $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法に関するものである。本発明によれば、相当するポリオレフィンを効率よく製造することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、オレフィン重合体を高い活性で得ることができる触媒として、周期律表4族メタロセン化合物とメチルアルモキサンとからなる重合触媒が開発されている。この触媒は、重合活性が非常に高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。これらは、例えば、特開昭58-19309号、特開昭60-35007号各公報等に開示されている。一方、ケイ素原子やゲルマニウム原子を環を構成する原子として含む複素5員環配位子をもつ金属錯体としては、ルテニウム錯体の合成が、近年報告された。（T. D. Tileyら、Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 32巻、1744-1745頁（1993年）及びJ. Am. Chem. Soc. 116巻、8428-8429頁（1994））。しかし、これらの錯体が重合活性をもつことは知られていない。また、前記のケイ素原子やゲルマニウム原子を環を構成する原子として含む複素5員環配位子をもつ金属錯体は、ルテニウム以外については知られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、 $\alpha$ -オレフィンの重合に関し、高活性を有する新規な重合触媒を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の共役複素5員環配位子を有する4～6族遷移金属化合物が $\alpha$ -オレフィンに対し、高い重合活性を有する、という事実の発見に基づくものである。すなわち、本発明による $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分は、下記的一般式（I）で示される化合物からなること、を特徴とするものである。

## 【0005】

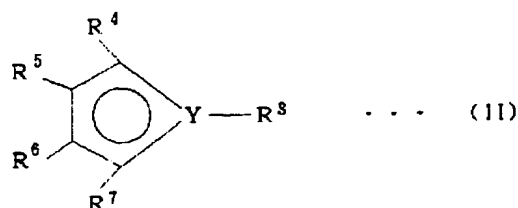
## 【化5】



【0006】【式（I）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $M$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ下記の意味をもつ。 $R^1$ は、下記式（II）で表される共役複素環状配位子を示す。

## 【0007】

## 【化6】



【0008】【Yは、周期律表14族元素のうち、ケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛を示す。 $R^3 \sim R^7$ は、各々独立に、水素、炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素を含む炭素数1～20の炭化水素基を示す。また、置換基 $R^3 \sim R^7$ は、それらの内の二つ以上の任意の置換基が互いに結合して環状となって、4員環～12員環を一つまたは二つ以上形成していてもよい。） $R^8$ は、水素、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1～20の一価の基、シクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基を示す。 $R^2$ が複数あるときは、各々同じでも異なってもよい。 $M$ は、周期律表4、5または6族の元素を表す。 $m$ は、1、2または3を示す。 $n$ は、 $M$ の原子価に対応する整数で、 $M$ の原子価を $z$ とすると、上記 $m$ とは、 $m+n=z$ の関係を満たす。】

【0009】本発明は、また、成分（A）及び成分（B）を組み合わせてなること、を特徴とするものである。

## 成分（A）

上記的一般式（I）で示される化合物からなる $\alpha$ -オレフィンの重合用触媒成分。

## 【0010】成分B

次の（イ）、（ロ）、（ハ）および（二）より選ばれる化合物。

（イ）低級有機アルミニウム

（ロ）アルミニウムオキシ化合物

（ハ）ルイス酸

（二）成分（A）中の化合物（I）と反応して、それをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

【0011】本発明は、さらにまた、この $\alpha$ -オレフィン重合用触媒を使用する $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法に関する。すなわち、本発明による $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法は、上記の成分（A）及び成分（B）を組み合わせてなる触媒に $\alpha$ -オレフィンを接触させて重合させること、を特徴とするものである。

## 【0012】構成成分／化合物（I）

本発明による $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分は、下記一般式（I）で表される化合物からなるものである。ここで「からなる」とは、上記の化合物（I）のみであるということの意味するものでなく、合目的な他の成分の共存を排除しない。なお、本発明での「 $\alpha$ -オレフィン」は、エチレンも包含することは、前記したところである。

【0013】

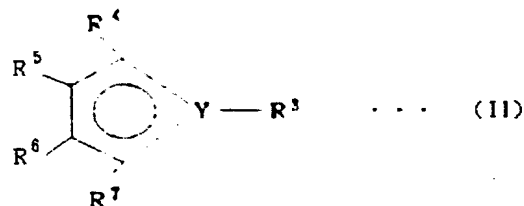
\* \* 【化7】



【0014】式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $M$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ下記の意味をもつ。 $R^1$ は、下記式(II)で表わされる共役複素環状配位子を示す。

【0015】

【化8】



【0016】 $Y$ は、周期律表14族元素のうち、ケイ素、ゲルマニウム、スズまたは鉛を示す。 $R^3 \sim R^7$ は、各々独立に、水素、ケイ素を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を示す。また、置換基 $R^3 \sim R^7$ は、それらの内の二つ以上の任意の置換基が互いに結合して環状となって、共役複素環状配位子を構成する原子の一部を含む4員環~12員環、好ましくは5員環~7員環を形成していてもよい。 $m$ が2または3の時、 $R^1$ は同じでも異なってもよい。 $R^2$ は、(イ)水素、(ロ)ハロゲン、(ハ)炭素数1~20の炭化水素基、(ニ)窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1~20の一価の基または、(ホ)シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル基を示す。複数個存在する $R^2$ には、各々同じでも異なってもよい。 $M$ は、周期律表4、5または6族の元素を表わす。 $m$ は、1、2または3であり、好ましくは1または2である。 $n$ は、 $M$ の原子価に対応する整数で、 $M$ の原子価を $z$ とすると、上記 $m$ とは、 $m+n=z$ の関係を満たす]

【0017】式(I)の化合物で、 $M$ は周期律表4、5または6族の遷移金属、すなわち、チタン、ジルコニウム、ハフニウムの4族遷移金属、バナジウム、ニオブ、タンタルの5族遷移金属、クロム、モリブデン、タングステンの6族遷移金属である。好ましい $M$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウムの4族遷移金属、さらに好ましい $M$ はジルコニウムである。

【0018】 $R^1$ は、上記したような構造の共役複素環状配位子である。この式中の $R^3 \sim R^7$ とは(イ)水素または(ロ)ケイ素を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基である。複数個存在する $R^3 \sim R^7$ は、各々同じでも異なってもよい。また、 $R^3 \sim R^7$ は、それらの内の二つ以上の任意の置換基が互いに結合して環状となって、共役複素環状配位子を構成する原子の一部を含む4員環~12員環を一つまたは二つ以上形成していてもよい。

【0019】(ロ)の炭化水素基としては、炭素数1~

14の炭化水素基が挙げられ、例えば、(i)メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、(ii)シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、(iii)アリル基、ビニル基等のアルケニル基、(iv)フェニル基、 $p$ -トリル基、ナフチル基等のアリール基、(v)ベンジル基、フェニルエチル基、ネオフィル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0020】また、(ハ)のケイ素を含む炭化水素基としては、トリメチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等が挙げられる。これらの $R^3 \sim R^7$ のうちで特に好ましいものは、水素、ならびに、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基である。

【0021】また、これらの $R^3 \sim R^7$ は、互いに結合して環状となって、共役複素環状配位子を構成する原子の一部を含む4員環~12員環、好ましくは5員環~7員環を一つまたは二つ以上形成していてもよい。二つ以上の環を形成する場合としては、フルオレン型の化合物等が挙げられる。このような $R^3 \sim R^7$ が互いに結合して環状となった共役複素環状配位子の代表例としては、5員環のシリル基やゲルモリル基中の隣接した2つの原子を共有して縮合6員環が形成されているもの、すなわちシラインデニル基や、ゲルマインデニル基が挙げられる。

【0022】 $R^2$ は、(イ)水素、(ロ)ハロゲン基、(ハ)炭素数1~24の炭化水素基、(ニ)窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1~24の一価の基、(ホ)シクロペンタジエニル、または(ヘ)置換シクロペンタジエニル基を示す。ここで、(ロ)のハロゲン基としては、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。また、(ハ)の炭化水素基としては、(i)メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、(ii)シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、(iii)アリル基、ビニル基等のアルケニル基、(iv)フェニル基、 $p$ -トリル基、ナフチル基等のアリール基、(v)ベンジル基、フェニルエチル基、ネオフィル基等のアラルキル基等が挙げられる。この中で、アルキル基が好ましく用いられ、更に好ましくは炭素数が4以下の

アルキル基が用いられる。

【0023】(二)の窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1~24の一価の基としては、

(i) ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、メチルフェニルアミド基、ジフェニルアミド基などのアミド基、

(ii) メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基などのアルコキシ基およびアリールオキシ基、(iii) トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基などのスルホニル基、(iv) トリメチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ホスフィノ基、メチルホスフィノ基、エチルホスフィノ基、フェニルホスフィノ基、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などのホスフィノ基等が挙げられる。

【0024】(ハ)の置換シクロペンタジエニル基の置換基としては、アルキル基、好ましくは低級アルキル基、が代表的である。したがって、(ハ)の置換シクロペンタジエニル基の代表的例としては、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基がある。また、置換基は、2つの置換基が相互に結合してシクロペンタジエニル基中の2つの炭素原子を共有して環を形成していてもよい。そのような置換シクロペンタジエニル基の典型例は、インデニル基である。また、これの水素添加体である、テトラヒドロインデニル基も、置換シクロペンタジエニル基の例として、挙げることができる。

【0025】したがって、本発明による $\alpha$ -オレフィン重合用触媒を形成する化合物(I)の非限定的例としては、下記のものが挙げられる。

- 1) ビス(シロリル)ジルコニウムジクロリド、
- 2) ビス(ゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、
- 3) ビス(スタノリル)ジルコニウムジクロリド、
- 4) ビス(プランボリル)ジルコニウムジクロリド
- 5) ビス(1-メチルシロリル)ジルコニウムジクロリド、
- 6) ビス(1-フェニルシロリル)ジルコニウムジクロリド、
- 7) ビス(1-メチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、
- 8) ビス(1-フェニルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、
- 9) ビス(1, 2-ジメチルシロリル)ジルコニウムジクロリド、
- 10) ビス(1, 2-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、
- 11) ビス(1, 3-ジメチルシロリル)ジルコニウム

ジクロリド、

12) ビス(1, 3-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

13) ビス(2, 5-ジメチルシロリル)ジルコニウムジクロリド、

14) ビス(2, 5-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

15) ビス(3, 4-ジメチルシロリル)ジルコニウムジクロリド、

16) ビス(3, 4-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

17) ビス(1, 2, 5-トリメチルシロリル)ジルコニウムジクロリド、

18) ビス(1, 2, 5-トリメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

19) ビス(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシロリル)ジルコニウムジクロリド、

20) ビス(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

21) ビス(1-メチル-2, 5-ジフェニルシロリル)ジルコニウムジクロリド、

22) ビス(1-メチル-2, 5-ジフェニルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

23) ビス(1-フェニル-2, 5-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムジクロリド、

24) ビス(1-メチルシロリル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドリド、

25) ビス(1-メチルゲルモリル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドリド、

26) ビス(1-メチルゲルモリル)ジルコニウムモノクロリドモノメチル、

27) ビス(1-フェニル-2, 5-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドリド、

28) ビス(1-フェニル-2, 5-ジメチルゲルモリル)ジルコニウムモノクロリドモノメチル、

29) ビス(1-シラインデニル)ジルコニウムジクロリド、

30) ビス(2-シラインデニル)ジルコニウムジクロリド、

31) ビス(2-メチル-1-シラインデニル)ジルコニウムジクロリド、

32) ビス(2-メチル-2-シラインデニル)ジルコニウムジクロリド、

33) ビス(1, 2-ジメチル-1-シラインデニル)ジルコニウムジクロリド、

34) ビス(1-ゲルマインデニル)ジルコニウムジクロリド、

35) ビス(1-メチル-1-ゲルマインデニル)ジルコニウムジクロリド、

36) ビス(2-メチル-2-ゲルマインデニル)ジル

コニウムジクロリド、

37) ビス (1, 2-ジメチル-1-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

38) ビス (1, 3-ジメチル-2-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

39) ビス (1, 2, 3-トリメチル-2-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

40) ビス (1, 3-ジメチル-2-フェニル-2-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

41) ビス (1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-シライндеニル) ジルコニウムジクロリド、

42) ビス (1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-フェニル-2-シライндеニル) ジルコニウムジクロリド、

43) ビス (1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

44) ビス (1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-フェニル-2-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

45) (シクロペンタジエニル) (シロリル) ジルコニウムジクロリド、

46) (シクロペンタジエニル) (ゲルモリル) ジルコニウムジクロリド、

47) (シクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチルシロリル) ジルコニウムジクロリド、

48) (シクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチルゲルモリル) ジルコニウムジクロリド、

49) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (シロリル) ジルコニウムジクロリド、

50) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (ゲルモリル) ジルコニウムジクロリド、

51) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチルシロリル) ジルコニウムジクロリド、

52) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (2, 5-ジメチルゲルモリル) ジルコニウムジクロリド、

53) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 5-トリメチルシロリル) ジルコニウムジクロリド、

54) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 5-トリメチルゲルモリル) ジルコニウムジクロリド、

55) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 3-トリメチル-2-シライндеニル) ジルコニウムジクロリド、

56) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 2, 3-トリメチル-2-ゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

57) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 3

-ジメチル-2-フェニルシライндеニル) ジルコニウムジクロリド、

58) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 3-ジメチル-2-フェニルゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

59) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-メチルゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド、

60) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-フェニルゲルマインデニル) ジルコニウムジクロリド。

【0026】また、これらの化合物のクロリドの一方あるいは両方が、水素、クロリド以外のハロゲン基、炭素数1~20の炭化水素基、窒素、酸素、硫黄、リンもしくはケイ素を含む炭素数1~20の一価の基、またはシクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル基にかわった化合物も例示できる。また、上記のジルコニウムのかわりに、チタン、ハフニウム、タンタル、ニオブ、バナジウム、タングステン、モリブデン等にかわった化合物も例示できる。

【0027】化合物(I)は、置換基ないし結合の形成に関して合目的な任意の方法で合成することができる。その合成法としては、たとえば、J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, Chemical Reviews, 90巻, 215~263頁(1990年)に記載されている種々の方法によって合成することができる、シロール、ゲルモール類を、常法によってメタル化して、これを4~6族遷移金属化合物と反応させるという経路を挙げることができる。

【0028】(α-オレフィン重合用触媒)本発明によるα-オレフィン重合用触媒は、特定の成分(A)および(B)を組み合わせるものである。ここで、「組み合わせる」とは、挙示の成分(A)および(B)のみの組み合わせ物の外に、合目的な他成分との組み合わせ物を排除しない。

#### 【0029】成分(A)

成分(A)は、上記した一般式(I)で表される化合物からなるα-オレフィン重合用触媒成分である。詳細は前記したとおりである。

#### 40 成分(B)

成分(B)は、次の(イ)、(ロ)、(ハ)、および(ニ)より選ばれる化合物である。

(イ) 低級有機アルミニウム化合物

(ロ) アルミニウムオキシ化合物

(ハ) ルイス酸

(ニ) 成分(A)中の化合物(I)と反応して、それをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

【0030】ルイス酸の内あるものは「化合物(I)と反応して、それをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。従って、「ル



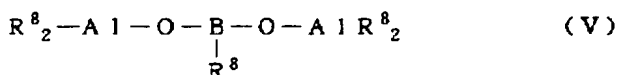
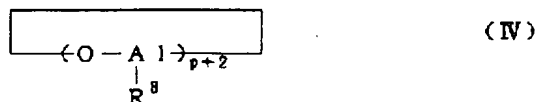
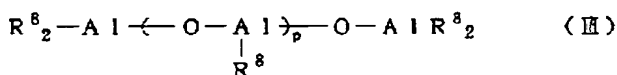
イス酸」および「化合物(I)と反応して、それをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。

【0031】(イ)の低級有機アルミニウム化合物とは、アルミニウム上のアルキル基の炭素数(複数のアルキル基が存在する場合にはそれらのアルキル基の炭素数の合計の数)が18以下のものを示し、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、等のトリアルキルアルミニウム類、及びジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、等のジアルキルアルミニウムハライド等、を挙げることができる。これらの低級有機アルミニウム化合物の中でも、トリアルキルアルミニウム類が好ましく、更に、トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

【0032】(ロ)のアルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記的一般式(III)、(IV)または(V)で表される化合物がある。

【0033】

【化9】



【0034】[ここで、pは0~40、好ましくは2~30の整数であり、R<sup>8</sup>は水素または炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6、の炭化水素基を示す。]

【0035】一般式(III)および(IV)の化合物はアルミノキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。具体的には、①一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、等、②二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応で得られる、メチルエチルアルミノキサン、メチルプロピルアルミノキサン、メチルイソブチルアルミノキサン、等が例示できる。これらの中で特に好ましいのは、メチルアルミノキサンおよびメチルイソブチルアルミノキサンである。

【0036】これらのアルミノキサンは、各群内および

各群間で複数併用することも可能であり、また、(イ)の低級有機アルミニウム化合物と併用することも可能である。併用は、目的意識的に行うこともでき、また、下記の様な製造法で過剰に使用したトリアルキルアルミニウムが残存することによって結果的に併用となる場合であってもよい。

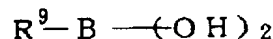
【0037】これらのアルミノキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下のような方法が例示できる。

- 10 ① トリアルキルアルミニウムをベンゼン、トルエン、エーテル等の適当な有機溶媒を用いて、直接水と反応させる方法、
- ② トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法、
- ③ トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含まれた水分とを反応させる方法、
- ④ トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、ベンゼン、トルエン、エーテル等の適当な有機溶媒を用いて、直接水と反応させる方法、
- 20 ⑤ トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法、
- ⑥ シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、
- ⑦ メチルアルミノキサンおよびイソブチルアルミノキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法、

- 30 【0038】一般式(V)で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、

【0039】

【化10】

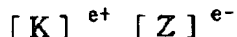


【0040】[ここで、R<sup>9</sup>は炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6、の炭化水素基を示す。]

- 40 【0041】で表されるアルキル(ジヒドロキシ)ボランとの10:1~1:1(モル比)の反応により得ることができる。具体的には、①トリメチルアルミニウムとメチルジヒドロキシボランの2:1反応物、②トリイソブチルアルミニウムとメチルジヒドロキシボランの2:1反応物、③トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルジヒドロキシボランの1:1:1反応物、④トリメチルアルミニウムとエチルジヒドロキシボランの2:1反応物、⑤トリエチルアルミニウムとブチルジヒドロキシボランの2:1反応物等が例示される。これら一般式(V)の化合物は、複数種用いることも可能である。また、一般式(III)または(IV)で表

13

されるアルミノキサンや、前記 (イ) の低級有機アルミニウム化合物と併用することも可能である。成分 (B) としての (二) の化合物、すなわち化合物 (I) と反応してそれをカチオンに変換することが可能なイオン性化\*



【0043】ここで、Kはカチオン成分であって、例えばカルベニウムイオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属のカチオンや有機金属のカチオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルベニウム、ジフェニルカルベニウム、トロピリウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N、N-ジメチルアニリニウム、トリフェニルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ (p-トリル) ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、および銀イオン、銅イオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等がある。

【0044】上記の一般式 (VI) におけるZはイオン性のアニオン成分であり、化合物 (I) が変換されたカチオン種にたいして、対アニオンとなる成分であって、一般には非配位のものである。この例としては、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機或いは無機リン化合物アニオン、有機或いは無機アンチモン化合物アニオン、有機或いは無機白金化合物アニオン等が挙げられる。具体的には、(i) テトラフェニルホウ素、テトラキス (3, 5- (ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ素、テトラキス (4-フルオロフェニル) ホウ素、テトラキス (パーフルオロフェニル) ホウ素、(ii) テトラフェニルアルミニウム、テトラキス (3, 5- (ビス (トリフルオロメチル) フェニル) アルミニウム、テトラキス (4-フルオロフェニル) アルミニウム、テトラキス (パーフルオロフェニル) アルミニウム、(iii) (i) テトラフェニルガリウム、テトラキス (3, 5- (ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ガリウム、テトラキス (4-フルオロフェニル) ガリウム、テトラキス (パーフルオロフェニル) ガリウム、(iv) ヘキサフルオロホスフェート、(v) ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサクロロアンチモネート、(vi) ヘキサクロロプラチネート、等が挙げられる。

【0045】また、成分 (B) としての (ロ) ルイス酸、特に化合物 (I) をカチオンに変換することが可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、あるいは固体酸等が例示される。具体的には、(i) トリフェニルボラン、トリ (3, 5-ジフルオロフェニル) ボラン、トリス (パーフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 5-ジ

14

\* 化合物、としては、一般式 (VI) で表されるものがある。

【0042】

【化11】

(VI)

ル) ボラン等の有機ホウ素化合物、(ii) 塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムヒドリド、塩化マグネシウムヒドロキシド、臭化マグネシウムヒドロキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物、及び (iii) シリカーアルミナ、アルミナ等の固体酸がある。

【0046】これらのイオン性化合物やルイス酸は、成分 (B) として単独で用いることもできるし、前記の (イ) 低級有機アルミニウム化合物や、(ロ) アルミニウムオキシ化合物と併用することもできる。また、(イ) 低級有機アルミニウム化合物の低級アルキル基の一部がフェノキシ基などのアリールオキシ基と替ったもの、例えばジエチルアルミニウムフェノキシド、メチルビス (3, 5-ジメチルフェノキシ) アルミニウム等と併用することも可能である。

#### 【0047】触媒の形成

本発明の方法に用いる触媒は、成分 (A) および成分 (B) を組合わせてなるものであって、基本的には、これらの成分を重合反応器内または外で、一時に、あるいは段階的に、あるいは分割して複数回にわたって、接触させることによって形成される。

【0048】具体的には、例えば成分 (A) および成分 (B) を予め接触させておき、この混合物を重合反応器に加えてもよい。あるいは、成分 (A) と成分 (B) を別々に重合反応器に加えてもよい。本発明で使用する成分 (A) および成分 (B) の各化合物の使用量は任意である。例えば、溶媒重合の場合には、成分 (A) の使用量は遷移金属原子として、 $10^{-7} \sim 10^2$  ミリモル/リットル、さらには  $10^{-4} \sim 1$  ミリモル/リットルの範囲が好ましい。

【0049】成分 (B) の使用量は、成分 (B) が (イ) 低級有機アルミニウム化合物、(ハ) ルイス酸、または (二) 成分 (A) 中の化合物 (I) と反応して、それをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、のいずれかであるときには、これらの化合物と遷移金属とのモル比としては、 $0.1 \sim 1000$ 、好ましくは  $0.5 \sim 100$ 、さらに好ましくは  $1 \sim 50$ 、の範囲が用いられる。成分 (B) が (ロ) アルミニウムオキシ化合物の場合には、成分 (B) 中のアルミニウム原子と成分 (A) 中の遷移金属の原子比 (A1/M) で、 $0.01 \sim 100$ 、 $0.00$ 、好ましくは  $1 \sim 50$ 、 $0.00$ 、

さらに好ましくは100~10,000の範囲である。

【0050】本発明の触媒は、成分(A)および成分(B)以外に、他の成分を含み得るものであることは前記した通りであるが、成分(A)および(B)に加えることが可能な第三成分(任意成分)としては、例えば、水及び低級アルコール例えばメタノール、エタノール、ブタノールなどの活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシル基或いはアリーロキシ基含有化合物を例示することができる。これらの化合物は、ハロゲン含有チタン化合物を遷移金属成分とするチーグラ型乃至チーグラ/ナッタ型触媒において電子供与体として知られているものの範疇に入るものである。

【0051】(触媒の使用/α-オレフィン重合体の製造)本発明の触媒は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また、連続重合、回分式重合のいずれにも適用される。溶媒重合の場合の溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。

【0052】本発明による触媒は、前記した通り、特定の成分(A)および(B)を組み合わせるものであるが、これらの一方あるいは両方を、微粒子担体に担持した形で用いることもできる。ここで、微粒子担体は、有機および無機のいずれであってもよい。有機化合物担体としては、(イ)α-オレフィン重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ブチン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体等、(ロ)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えばポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等および(ハ)極性基含有重合体、例えばポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ならびにイオン交換樹脂として知られているもの、等が例示される。無機担体としては、(イ)無機酸化物、例えばSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO等、(ロ)無機ハロゲン化合物、例えばMgCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、MnCl<sub>2</sub>等、(ハ)無機の炭酸塩、硫酸塩ないし硝酸塩、例えばNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等、(ニ)無機の水酸化物、例えばMg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>等が例示される。

【0053】この担体は、「微粒子状担体」であるから、その粒子径は十分に小さいものであるべきである。好ましい粒径は、一般には1~3000μm、好ましくは5~2000μm、さらに好ましくは10μm~1000μmの範囲である。本発明による触媒を、担体に担持して用いる場合には、その担持方法は任意であるが、一般には、(イ)成分(A)および成分(B)をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、担体と混合した後、溶媒を減圧下あるいは不活性ガス気流下で留去する方法、(ロ)担体に成分(A)の溶液を混合し、溶媒を留去した後、次いで成分(B)の希釈液を滴下する方法、(ハ)担体に成分(B)の溶液を混合し、溶媒を留去した後、次いで成分(A)の溶液を滴下する方法、(ニ)担体に成分(A)のみを担持する方法、(ホ)担体に成分(B)のみを担持する方法等が例示される。

【0054】担体成分の使用量は任意であるが、触媒活性あるいは経済性を考えると、一般には担体成分1グラムに対して成分(A)の化合物の使用量が0.00001~1グラム、好ましくは0.0001~0.1グラム、さらに好ましくは0.0005~0.05グラムである。この際の成分(B)の使用量は、「触媒の形成」の項に前述した通りである。

【0055】重合温度は-78~200℃程度、好ましくは-20~100℃、である。反応系のオレフィン圧には特に制限がないが、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲である。また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入、により分子量調節を行うことができる。

【0056】本発明の方法による重合反応に用いられるα-オレフィンには、エチレンも包含し、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~10、のα-オレフィンである。具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどがある。好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等であり、特に好ましくは、エチレン、プロピレンである。これらのα-オレフィン類は、二種以上混合して重合に供することができる。

【0057】また、本発明の重合法は、上記α-オレフィンと共重合可能な他の単量体、例えば、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等のような共役および非共役ジエン類、または、シクロプロペ

17

ン、シクロブテン、シクロペンテン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン等のような環状オレフィンの共重合にも有効である。

#### 【0058】

【実施例】次の実施例は、本発明をさらに具体的に説明するものである。本発明は、これらの実施例によって、なんら限定されるものではない。重合体の分子量は、オージクロロベンゼンを溶媒として、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定し、以下の実施例中には、重量平均分子量Mw及び分散度Q値を示した。また、重合体の融点は圧縮加熱成形した試料を用い、示差走査熱量計（DSC）により測定し、以下の実施例中には、融解ピーク温度を記した。

#### 【0059】実施例1

##### （成分（A）の合成）

（1）1，1-ジクロロ-3，4-テトラメチレン-2，5-ジメチルゲルモールの合成

以下の反応は、すべて窒素雰囲気下に行った。

【0060】二塩化ジルコニウム（5.26g）と2，8-デカジン（2.42g）を乾燥テトラヒドロフラン（以下、THFと略す）150mLに溶解し、全体を、-78℃に冷却した。次に、n-ブチルリチウム（1.6Mヘキサン溶液、22.5mL）を30分間をかけて滴下し、その後、反応液を室温でさらに20時間攪拌した。反応混合物を0℃に冷却し、これに四塩化ゲルマニウム（3.67g）のトルエン（10mL）溶液を、30分間をかけて滴下した。さらに0℃で1時間、ついで室温で6時間反応液を攪拌した後、濃縮乾固して得られた固体をヘキサン（30mLで3回）抽出し、抽出液を濃縮して、淡黄色結晶状生成物（2.14g）を得た。その構造は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。化学シフトδ（CDCl<sub>3</sub>）1.60（brs，4H），1.90（brs，6H），2.40（brs，4H）。

【0061】（2）3，4-テトラメチレン-1，2，5-トリメチルゲルモールの合成

金属マグネシウム（74mg）を、窒素雰囲気下に乾燥エーテル（10mL）に懸濁し、0℃でヨウ化メチル（1.0mL）を加えた。この温度で20分間攪拌後、反応液を-78℃に冷却した。前記実施例で得られた、1，1-ジクロロ-3，4-テトラメチレン-2，5-ジメチルゲルモールの乾燥エーテル（10mL）に溶液を、5分間をかけて加えた。-78℃で1時間、さらに室温で30分攪拌後、反応溶液を0℃に冷却し、水素化リチウムアルミニウム（115mg）を加えた。さらに室温で9時間攪拌した後、反応液に1.5mLの水を加えて、液相を分離した。灰色の沈殿をさらにジクロロメタン（5mL）で抽出し、抽出液を前記の液相と合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に濃縮して、664mgの淡黄色粘稠液体を得た。<sup>1</sup>H

18

-NMRにより、これは3，4-テトラメチレン-1，2，5-トリメチルゲルモールであることを確認した。化学シフトδ（CDCl<sub>3</sub>）δ0.50（d，3H，7.5Hz），1.55（brs，4H），1.85（s，6H），2.13（brs，4H），5.33（q，1H）。

【0062】（3）ビス（1，2，3-トリメチル-4，5，6，7-テトラヒドロ-2-ゲルマインデニル）ジルコニウムジクロリドの合成

前項（2）で得た3，4-テトラメチレン-1，2，5-トリメチルゲルモールの635mgを乾燥THF（10mL）に溶解し、これに-78℃にてn-ブチルリチウム（1.71Mヘキサン溶液、1.70mL）を5分間をかけて滴下した。その後、-78℃で20分間、ついで室温で25分間攪拌後、反応液を再度-78℃に冷却した。こうして得た溶液を「溶液①」と表わす。

【0063】別の反応容器に四塩化ジルコニウム（332mg）のトルエン（15mL）懸濁液を調製し、これに-78℃で、溶液①を10分間をかけて滴下した。反応をさらに-78℃で1時間、ついで室温で8時間行い、溶媒を減圧下に留去した。残さを、乾燥トルエン（10mL×3）で抽出し、この抽出液を乾固して、ビス（1，2，3-トリメチル-4，5，6，7-テトラヒドロ-2-ゲルマインデニル）ジルコニウムジクロリド（790mg）を得た。<sup>1</sup>H-NMR化学シフトδ（CDCl<sub>3</sub>）1.30（brs，6H），1.50（brs，8H），1.90（brs，20H）。以下、この生成物を化合物（No. 1）とする。

#### 【0064】実施例2

（1）3，4-テトラメチレン-2，5-ジメチル-1フェニルゲルモールの合成

ヨウ化メチルのかわりにブromoベンゼン（735mg）を、金属マグネシウムを114mg、また、1，1-ジクロロ-3，4-テトラメチレン-2，5-ジメチルゲルモールを1.30g、乾燥エーテルを計40mL用いた他は、実施例1の（2）に記したものと同様の操作を行い、水素化リチウムアルミニウム（178mg）で処理して、1.19gの黄色粘稠液体を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーでジクロロメタンを溶出溶媒として用いて、0.79gの精製品を得た。<sup>1</sup>H-NMR化学シフトδ1.55（brs，4H），1.82（s，6H），2.32（brs，4H），5.14（s，1H），7.02～7.72（m，5H）。

【0065】（2）ビス（1，3-ジメチル-4，5，6，7-テトラヒドロ-2-フェニル-2-ゲルマインデニル）ジルコニウムジクロリドの合成

3，4-テトラメチレン-1，2，5-トリメチルゲルモールのかわりに、前項（1）で得た3，4-テトラメチレン-2，5-ジメチル-1フェニルゲルモールを

19

0.51g、また、*n*-ブチルリチウム(1.71Mヘキサン溶液)を1.05mL、四塩化ジルコニウムを210mg用いたほかは、実施例1の(3)と同様の操作により、0.61gのガラス状固体を得た。以下、この生成物を、化合物(No. 2)とする。<sup>1</sup>H-NMR化学シフト $\delta$ 1.55(brs, 8H), 1.80(s, 12H), 1.95(brs, 8H), 7.10~7.70(m, 10H)。

#### 【0066】実施例3

モノ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)モノ(1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-フェニル-2-ゲルマインデニル)ジルコニウムジクロリドの合成

3, 4-テトラメチレン-2, 5-ジメチル-1フェニルゲルモール(150mg)の乾燥THF(10mL)溶液に、-78℃で*n*-ブチルリチウム(1.71Mヘキサン溶液、0.31mL)を加えた。さらにこの温度で30分後、反応液をペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド(176mg)のトルエン(10mL)溶液に加えた。-78℃で30分、さらに室温で8時間後、反応液を濃縮し、トルエン(20mL)で抽出して、255mgの淡黄色固体を得た。以下、この生成物を、化合物(No. 3)とする。<sup>1</sup>H-NMR $\delta$ 1.55(brs, 4H), 1.76(s, 6H), 1.80(s, 15H), 1.90(brs, 4H), 7.10~7.70(m, 5H)

#### 【0067】実施例4

##### エチレンの重合

内容積1リットルの攪拌式オートクレーブ内を、エチレンで充分置換置換した後、乾燥脱気したトルエン500mlと東ソーアクゾ社製メチルアルミノキサン(トルエン溶液、Al原子換算濃度3.0Mを1.5mL)をこの順に導入した。次いで、実施例1で得た化合物(No. 1)をZr原子換算で0.40mg導入し、90℃、エチレン圧7kg/cm<sup>2</sup>にて、1時間重合反応を行った。反応終了後、得られたスラリーにエタノール500mlを加え、重合体を濾過により分離し、次にこれを真空乾燥した。

重合体収量 1.40g  
重合活性 3500g/gZr  
Mw(Q値) 2.13×10<sup>5</sup> (5.6)

#### 【0068】実施例5

##### エチレンの重合

メチルアルミノキサンを2.2mL、化合物(No. 1)をZr原子換算で0.60mg用い、重合温度を60℃とした他は、実施例4と全く同様の操作により重合体を得た。

重合活性 1300g/gZr  
Mw(Q値) 4.20×10<sup>5</sup> (6.5)

#### 【0069】実施例6

20

##### エチレン/1-ヘキセン共重合

重合反応器中にトルエン、メチルアルミノキサンに続いて、さらに1-ヘキセン(38mL)を加えた他は、実施例5と全く同様の後処理を行って、重合体を得た。

重合活性 680g/gZr  
Mw(Q値) 3.64×10<sup>5</sup> (7.0)  
融点 123℃

#### 【0070】実施例7

##### エチレンの重合

化合物(No. 1)のかわりに化合物(No. 2)をZr原子換算で0.20mg用いた他は、実施例4と全く同様の操作により重合体を得た。

重合活性 2300g/gZr  
Mw(Q値) 2.71×10<sup>5</sup> (12.9)

#### 【0071】実施例8

##### エチレンの重合

反応器にトルエン500ml、トリエチルアルミニウム(ヘプタン溶液、Al原子換算で0.88mmole)、化合物(No. 2)をZr原子換算で0.40mg、およびジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(7.4mg)をこの順序で導入して、90℃、エチレン圧7kg/cm<sup>2</sup>Gで、1時間の重合反応を行った。

重合活性 1050g/gZr  
Mw(Q値)

#### 【0072】実施例9

##### エチレン/1-ヘキセン共重合

重合反応器中にトルエン、メチルアルミノキサンに続いて、さらに1-ヘキセン(30mL)を加えた他は、実施例7と全く同様の後処理を行って、重合体を得た。

重合活性 1300g/gZr  
Mw(Q値) 2.55×10<sup>5</sup> (9.8)  
融点 124℃

#### 【0073】実施例10

1-ヘキセンを38mL用い、重合温度を60℃とした他は、実施例9と全く同様の操作を行って、重合体を得た。

重合活性 2750g/gZr  
Mw(Q値) 5.30×10<sup>5</sup> (2.8)  
融点 122℃

#### 【0074】実施例11

反応器中にトルエン(500ml)、イソブレン(45ml)、メチルアルミノキサン(Al原子換算濃度6.8mmole)、化合物No. 2(Zr原子換算0.60mg)をこの順序で導入し、60℃、エチレン圧7kg/cm<sup>2</sup>Gで、1時間の重合反応を行った。

重合活性 5700g/gZr  
Mw(Q値) 1.2×10<sup>4</sup> (1.4)  
融点 129℃

#### 50 【0075】実施例12

プロピレンの重合

乾燥脱気したトルエン500ml、東ソーアクゾ社製メチルイソブチルアルミノキサン（Al原子として、濃度2.0mmole/mlのトルエン溶液）20.0ml、および化合物No. 2（Zr原子換算0.60mg）をこの順序で導入し、60℃、プロピレン圧7kg/cm<sup>2</sup> Gで、1時間の重合反応を行った。反応混合物を200mLのエタノールで処理し、次いで全体を濃縮乾固して4.63gの無色固体を得た。この固体を、沸騰トルエンで抽出して、生成物を単離した。無色粘稠液体1.41gを得た。

重合活性 2400g/g Zr  
Mw (Q値) 1.56×10<sup>3</sup> (1.2)

【0076】実施例13エチレンの重合

化合物（No. 1）のかわりに化合物（No. 3）をZr原子換算で0.40mg用いた他は、実施例4と全く同様の重合操作を行った。

重合活性 12000g/g Zr  
Mw (Q値) 1.65×10<sup>5</sup> (4.2)

【0077】比較例1エチレンの重合

化合物（No. 1）のかわりにビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド（Zr原子換算で0.20mg）用いた他は、実施例4と全く同様の重合操作を行った。

重合活性 120000g/g Zr  
Mw (Q値) 6.16×10<sup>4</sup> (4.4)

【0078】比較例2

化合物（No. 1）のかわりにビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド（Zr原子換算で0.20mg）用いた他は、実施例6と全く同様の重合操作を行った。

重合活性 64000g/g Zr  
Mw (Q値) 1.34×10<sup>5</sup> (2.1)  
融点 135℃

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、高活性を有する新規なα-オレフィンの重合用触媒成分、α-オレフィン重合用触媒、ならびにα-オレフィン重合体の製造法を提供することができる。本発明による新規な重合触媒は、特に高分子量の重合体を生成し、また共重合性に優れるために、従来の触媒系では製造が困難であったα-オレフィン重合体を製造することができる。